Beitrag zur Kenntnis der Triaminotriphenylmethanderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

AGAD. LUBBAT. BIBL.

vorgelegt von

Carl Jacobsen

aus Schaalby.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Okt. 1908.

Rudolstadt 1909.

Druck von Mänicke & Jahn.

139

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Theoretischer Teil.

Seitdem E. und O. Fischer 1877 die grosse Klasse der früher als Fuchsinfarbstoffe bezeichneten Körper, wozu Rosanilin, Methylviolett, Methylgrün, Bittermandelölgrün, Aurine, im weiteren Sinne auch die Phtaleine Bayers gehören, als Triphenylmethanderivate erkannt hatten, ist die Kenntnis dieser Gruppe von Wissenschaft und Technik mächtig gefördert worden.

Insbesondere haben die Substitutionsprodukte des Triphenylmethans respektive des eigentümlichen Oxydationsproduktes desselben, nämlich des Triphenylcarbinols eine ausgiebige Untersuchung erfahren. Man fand, dass es möglich sei, fast alle Farbennuancen des Spektrums vom Triphenylmethan ausgehend zu erzielen und zwar nach bestimmten Regeln.

So wurde gefunden, dass der Farbenton des Fuchsins systematisch nach rotviolett bis blauviolett durch Einführung von 1 bis 6 Methyl- oder Aethylgruppen in die Stickstoffgruppe verschoben wird und dass bei der Ueberführung des Hexamethylvioletts in Methylgrün lediglich eine tertiäre Stickstoffgruppe in die zugehörige quartäre Ammoniumgruppe übergeführt zu werden braucht. Auch von der Anzahl von Aminogruppen, wovon eine in der Parastellung stehen muss, hängt die Tiefe der Nuance ab. So sind z. B. die Diparadiaminotriphenylcarbinolsalze bereits violett, während das entsprechende Tetramethylderivat, das Bittermandelölgrün, eine sehr starke Verschiebung nach dem roten

Teil des Spektrums zeigt. Das p-Monoaminotriphenylcarbinol gibt orangefarbene Salze.

Während alle diese Verhältnisse bekannt sind, ist dies weniger der Fall mit den Amino-Substitutionsprodukten, die grössere Radikale als Methyl oder Aethyl enthalten. Obschon auch z. B. Benzylderivate bekannt sind, so ist doch zu bemerken, dass hierbei die betreffenden Farbstoffe kaum jemals rein gewonnen worden sind. Dies liegt daran, dass man meist mit Benzylchlorid arbeitete, dieses Reagenz aber bei Anwendung von Aminotriphenylmethanabkömmlingen immer Gemische gibt, die schwer zu trennen sind.

Ich habe daher, um diese Verhältnisse zu studieren, einen Weg betreten, den mir Herr Professor Dr. Otto Fischer vorschlug, bei dem nur eindeutige Verhältnisse möglich sind.

Ich liess auf die drei Monoaminotetramethyldiaminotriphenylmethane, die man nach den von O. Fischer entdeckten Methoden leicht aus Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldehyden mit Dimethylanilin erhält, aromatische Aldehyde wie Benzaldehyd, Oxybenzaldehyde, Nitrobenzaldehyde usw. einwirken. Die hierbei entstehenden Benzylidenverbindungen wurden mit Chloranil in alkoholischer Lösung oxydiert. Schon hierbei zeigten sich interessante Farbenunterschiede in den betreffenden Molekülen. So geben die verschiedenen Kondensationen der Ortho-, Meta- und Paraaminotetramethyldiaminotriphenylmethane folgende Nuancen:

I. Kondensation des Orthoaminotetramethyldiaminotriphenylmethans.

Kondensation:	Nuance:
Benzal-	blau-grün.
Ortho-oxybenzal-	grün.
Ortho-nitrobenzal-	maigrün.
Meta-nitrobenzal-	maigrün.
Para-nitrobenzal-	gelb-grün.
Para-dimethylaminobenzal-	blau,

II. **Kondensation des Metaaminotetramethyldiaminotriphenylmethans.**

Kondensation:	Nuance:
Benzal-	grün.
Ortho-oxybenzal-	dunkelgrün.
Ortho-nitrobenzal-	hellgrün.

III. **Kondensation des Paraaminotetramethyldiaminotriphenylmethans.**

Kondensation:	Nuance:
Benzal-	blau-violett.
Ortho-oxybenzal-	dunkelblau.
Ortho-nitrobenzal-	blau-grün.

Die Nuance der beiden letzten Kondensationen geht in ein bis zwei Tagen in violett über.

Anderseits lassen sich diese Benzylidenverbindungen nach der Methode von O. Fischer mit Natrium und Alkohol leicht zu den Benzylverbindungen reduzieren, die dann mit Chloranil geprüft wurden. So ergab z. B. das reine Monobenzyl-o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan einen schönen blauen Farbstoff, das Monobenzyl-m-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan einen blauen Farbstoff mit sehr starker grünlicher Nuance, das Monobenzyl-p-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan hingegen einen violettroten Farbstoff.

Studiert wurde ferner die Benzylverbindung des o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethans. Dieselbe gab bei der Oxydation mit Chloranil einen schönen maigrünen Farbstoff.

Die Reduktion des o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethans zum Aminokörper ergibt eine Verunreinigung mit Akridinsubstanzen, wie O. Fischer und C. Schmidt bereits berichteten. (Ber. 17. 443.) Es wurde daher eine andere Reduktion mit Natriumhydrosulfit versucht, die den Aminokörper frei von Verunreinigungen ergab, wenn auch in geringerer Ausbeute.

Interessant war es zu sehen, welche Zwischenprodukte sich bei der Reduktion mit Methylalkohol und Aetzkali fassen liessen; es ergab sich, dass die Ortho- und Metaverbindung zur Hauptsache die Azoxyverbindung lieferten, dass aber die Nitrogruppe oxydierend wirkte und die Leukobase in die Farbbase überführte; bei der Paraverbindung wurde ein Teil zum bekannten p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylcarbinol direkt oxydiert.

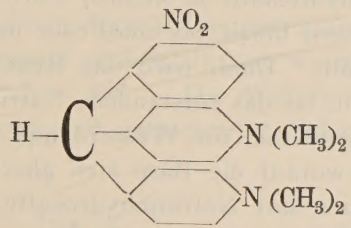
Ferner wurde versucht, die Akridinverbindung, die bei der weiteren Reduktion der Azoxyverbindung des o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan spurenweise erhalten war, rein darzustellen. Zu diesem Zweck wurde die Oxydation des o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan mit Quecksilberoxyd versucht und führte auch zum Ziel.

Experimenteller Teil.

Orthonitrotetramethyldiaminotriphenylmethan.

Darstellung (Ber. 17. 443. O. Fischer und C. Schmidt.)

1 Teil o-Nitrobenzaldehyd wird mit 3 Teilen Dimethylanilin auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von 1 Teil Chlorzink 3 Stunden lang erwärmt. Das nunmehr breiartige Reaktionsprodukt wird in einen Kolben getan, mit etwas Wasser versetzt und das überschüssige Dimethylanilin durch Hineinleiten von Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wird mehrmals mit kleinen Portionen Alkohol ausgewaschen, dann aus Alkohol + Benzol umkristallisiert. Schöne gelbe Kristalle. F = 157.



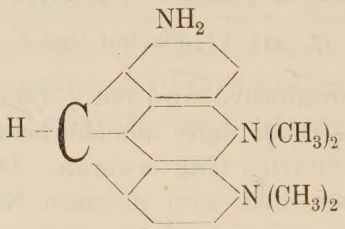
Reduktion des o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan.

a) Ber. 17. 443. O. Fischer und C. Schmidt.

Man löst o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan in konzentrierter Salzsäure und fügt Zinkstaub in kleinen Por-

tionen hinzu, bis eine Probe durch Ammoniak weiss gefällt wird. Dann wird die ganze Menge im Scheidetrichter mit Ammoniak ausgefällt und sofort mit Benzol ausgeschüttelt, Die Benzollösung wird mit Stangenkali getrocknet, filtriert, konzentriert und die Base durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin ausgefällt.

Das o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan bildet aus Alkohol umkristallisiert schöne weisse Kristalle. F = 130.



b) Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan wird in siedendem absolutem Alkohol gelöst; zur siedenden Lösung setzt man Natriumhydrosulfit in kleinen Portionen und in wenig Wasser aufgelöst hinzu, bis eine Probe mit Ammoniak versetzt weiss ausfällt. Dann wird das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, bis das entstandene Natriumsulfat gelöst ist. Durch Hineinleiten von Wasserdampf wird der Alkohol abdestilliert, worauf die Base sich abscheidet. Der Vorteil der Reduktion mit Natriumhydrosulfit besteht besonders darin, dass das Aminoprodukt frei von Akridinsubstanzen erhalten wird, die bei der Reduktion des Nitrokörpers mit Zinkstaub immer in kleiner Menge entstehen, was an der grünen Fluoreszenz der Aether- oder Benzollösung sich bemerkbar macht. (s. Ber. 17. 443.) Die Ausbeute ist allerdings nicht so gut wie bei der Reduktion mit Zinkstaub.

c) **Reduktion mit alkoholischem Aetzkali.**

10 g Aetzkali wurden in Methylalkohol gelöst und 5 g o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan, aufgelöst in Pyridin, zugesetzt. Das Gemenge wurde 6 Stunden lang unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade gekocht, das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, um das gebildete Kaliumformiat zu lösen, abgesaugt und gut ausgewaschen. Der gut getrocknete orange gefärbte Rückstand wurde mit Holzgeist oder Aether ausgekocht. Der kleinere Teil ging mit braunroter Färbung in Lösung, während ein gelbes Pulver zurückblieb. Die Lösung wurde vorsichtig eingedampft und die erhaltenen Kristalle mit Methylal behandelt. Wiederum ging ein Teil in Lösung, während ein rotes Kristallmehl zurückblieb. Die Kristalle gaben mit Aether eine feurig fluoreszierende Lösung. F = 225 °. Die Analyse gab Zahlen, die der Azoxycarbinolverbindung nahe lagen; die Ausbeute war jedoch so gering, dass keine weiteren Versuche unternommen werden konnten. Aus der Lösung in Methylal wurden einige Kristalle unzersetzten Ausgangsproduktes erhalten; der Rest war verharzt, ergab bei der Reduktion in saurer Lösung die Aminobase.

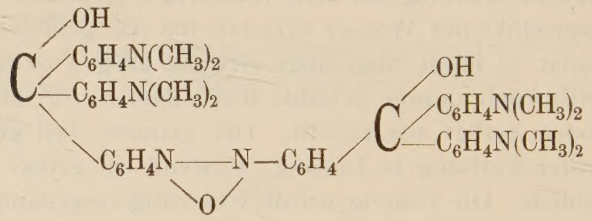
Genauere Untersuchungen konnten mit dem in Holzgeist unlöslichen gelben Rückstand ausgeführt werden. Aus Pyridin mehrmals umkristallisiert wurden feine gelbe Nadeln erhalten. F = 248 °. Die Analyse der mit Alkohol gut ausgewaschenen und getrockneten Substanz ergab:

I.	II.
C = 75,4 %	C = 75,4 %
H = 6,9 %	H = 7,0 %
N = 11,8 %	N = 11,9 %

I. 0,1458 Subst. gaben 0,4030 CO_2 und 0,0901 H_2O
0,1484 „ „ 15,7 ccm N bei 24 ° und 737 mm

II. 0,1493 „ „ 0,4130 CO_2 und 0,0933 H_2O
0,1450 „ „ 15 ccm N bei 19 ° und 746 mm

Mit Essigsäure versetzt gab die Substanz einen blauen Farbstoff, was eine Carbinolverbindung anzeigte. Die Zahlen der Analyse liessen also auf eine Azoxycarbinolverbindung schliessen.



$C_{46}H_{50}N_6O_3$ (734,62)

C	berechnet	75,1 %
H	„	6,9 %
N	„	11,5 %

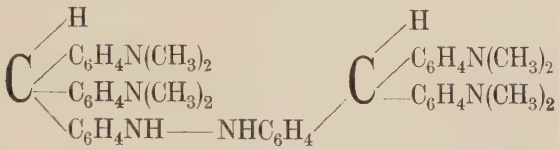
Die Azoxyverbindung wurde mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung reduziert, bis eine Probe mit Ammoniak einen weissen Niederschlag gab. Nachdem die Base durch Ammoniak freigesetzt und im Scheidetrichter durch Benzol aufgenommen war, wurde die Lösung mit Stangenkali getrocknet, filtriert und etwas eingedampft. Es ergaben sich weisse Kristalle, die in Benzol schwer löslich waren und daher aus Pyridin umkristallisiert wurden. F = 265 °. Diese Analyse der mit Alkohol gewaschenen und gut getrockneten Substanz ergab:

C = 80,2 %
H = 7,8 %
N = 12,2 %

0,1386 Subst. gaben 0,4075 CO_2 und 0,0971 H_2O
0,1636 „ „ 17,8 ccm bei N 21 ° und 735 mm

Die Mutterlauge zeigte Fluoreszenz, speziell stark verdünnt. Kristalle der wahrscheinlich auch gebildeten bei

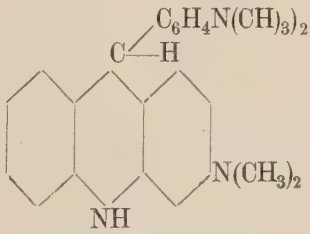
130 ° schmelzenden Aminoverbindung konnten aus der Mutterlauge nicht erhalten werden. Eine zweite Reduktion der Azoxycarbinolverbindung in Essigsäure führte zur Aminoverbindung, doch war die Ausbeute sehr gering. Interessant waren hierbei die verschiedenen Färbungen der Lösung. Zuerst zeigte sich das Blau der Carbinolreaktion, dann violette, rote und gelbe Färbung, bis die Lösung schliesslich bei längerem Kochen farblos wurde. Beim Abkühlen trat aber schon wieder die violette Färbung auf. Die Analyse des in salzsaure Lösung reduzierten Körpers liess auf die Bildung der Hydrazoverbindung schliessen:



$C_{46}H_{52}N_6$ (688,635)

C = 80,2 %
H = 7,6 %
N = 12,2 %

Jedoch könnte auch eine Hydroakridinverbindung vorliegen, da die Analysenzahlen auch hierfür passen.



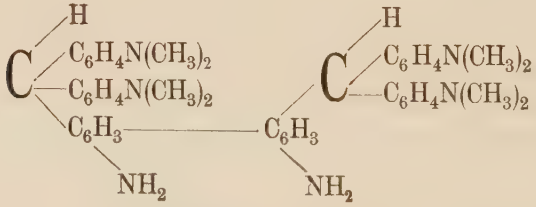
$C_{23}H_{25}N_3$ (343,23)

C = 80,4 %
H = 7,3 %
N = 12,3 %

Hiergegen spricht jedoch die Farbe des Oxydationsproduktes der Base, die blau ist, während die Akridine, soweit bisher bekannt, gelb bis rot gefärbt sind. Ebenso spricht die Bildung einer Diacetylverbindung gegen die Akridinbildung, wenn auch zweifellos braune fluoreszierende Substanzen daraus gewonnen werden können, die möglicherweise Akridinderivate sind. Die Verhältnisse sind aber äusserst kompliziert.

Die Base ergab nämlich bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Chloranil einen blauen Farbstoff, bei der Oxydation mit Arsensäure hingegen einen braunen Farbstoff, der in verdünnter ätherischer Lösung stark fluoreszierte.

Drittens konnte sich zuerst eine Hydrazoverbindung von der angegebenen Formel bilden, die durch molekulare Benzidinumlagerung in eine diprimäre Base von folgender Formel übergegangen war:



$C_{46}H_{52}N_6$ (688,635)

Wenn dies der Fall war, so musste die Benzidinverbindung die Reaktion der primären Amine geben. Eine kleine Menge wurde daher vorsichtig diazotiert und gab mit β-Naphtol einen sehr schönen roten Farbstoff. Dies spricht dafür, dass eine primäre Base vorlag.

Leider ist die Darstellung dieser Substanz recht mühsam, auch sind die Kriterien ihrer absoluten Reinheit nicht gegeben. Daher wurden diese Versuche abgebrochen.

Um aber doch zur Akridinverbindung zu gelangen,

wurde ein anderer Weg eingeschlagen, der auch zum Ziele führte:

10 g o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan wurden in fraktioniertem Xylol gelöst, zum Kochen erhitzt, nach und nach 30 g fein gepulvertes Hg O in Portionen von 3—4 g zugesetzt und 15 Stunden lang im Oelbade zum lebhaften Sieden erhitzt, heiss vom Hg_2 O abfiltriert, der Rückstand mit heissem Xylol ausgekocht und das Lösungsmittel mit Wasserdampf verjagt. Es bleibt ein rötlichgelber harziger Rückstand, den man in wenig stark verdünnter Salzsäure heiss auflöst. Die heisse filtrierte Lösung wird mit Kochsalz ausgesalzen, besser mit Salpeter oder Bromkali, wobei die salzsaure Verbindung sich nach längerem Stehen in rotglänzenden Nädelchen oder Büschelchen abscheidet. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich, das salpetersaure schwer. Die rötlichbraune Lösung des Salzes wird auf Zusatz von überschüssiger Mineralsäure zunächst rosafarben, dann hellgelb. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz hellgelb mit prächtiger grüner Fluoreszenz. Aus der verdünnten alkoholischen Lösung des Salzes fällt Ammonik die Base in gelben kristallinischen Flocken. Sie wurden zur Reinigung aus heissem Alkohol, dem etwas Pyridin zugefügt war, umkristallisiert.

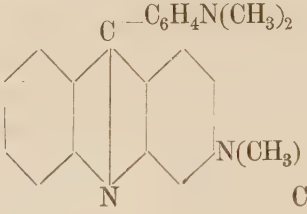
So gewonnen war sie in rötlichgelben kurzen Prismen, fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Benzol mit sehr starker Akridinfluoreszenz, während die alkoholische Lösung sehr schwach fluoreszierte.

Die Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

C = 80,7 %
H = 7,0 %
N = 12,0 %

0,1377 Subst. gaben 0,4075 CO_2 und 0,0867 H_2O
0,1431 „ „ 14,7 ccm N bei 14 ° und 744 mm

Die Formel der Verbindung:



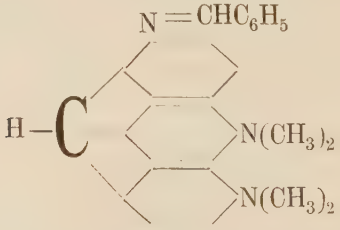
$C_{23}H_{23}N_3$ (341,295)

C	berechnet	80,9 %
H	„	6,8 %
N	„	12,3 %

Mit dem o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan wurden verschiedene Kondensationen ausgeführt und zwar:

1. Mit Benzaldehyd.

Je 2 g Benzaldehyd und o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan wurden ½ Stunde lang auf dem Wasserbade im Kölbchen unter Zusatz von wenig Alkohol erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus Alkohol + Benzol umkristallisiert. Es ergaben sich feine weisse Prismen, leicht löslich in kaltem Benzol und Aether, schwerer in Alkohol. Durch Oxydation mit Chloranil wurde eine blaugrüne Farbennuance erhalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde eine gelbliche Lösung erhalten, die sich beim Verdünnen mit Wasser nicht veränderte. F = 125 °.



$C_{30}H_{31}N_3$ (433,356)

C berechnet 83,1 %
H „ 7,2 %
N „ 9,7 %

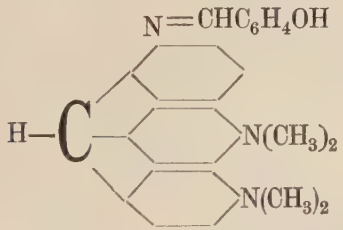
Die Analyse der getrockneten Substanz gab:

C = 83,2 %
H = 7,4 %
N = 9,8 %

0,1505 Subst. gaben 0,4592 CO_2 und 0,1001 H_2O
0,1690 „ „ 14,5 ccm N bei 20 ° und 746 mm

2. Mit Salicylaldehyd.

Die Kondensation wurde ebenso wie die vorige ausgeführt; es schieden sich schon beim Erwärmen schöne gelbe Prismen ab. Der Schmelzpunkt der mehrmals aus Benzol + Alkohol umkristallisierten Substanz war 170 °. Der Körper war bedeutend schwerer löslich in Benzol, in Alkohol und Aether fast unlöslich. Die Farbennüance mit Chloranil war grünlich. Konzentrierte Schwefelsäure gab eine gelbe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser orange färbte.



$C_{30}H_{31}N_3O$ (449,356)

C berechnet 80,1 %
H „ 7,0 %
N „ 9,4 %

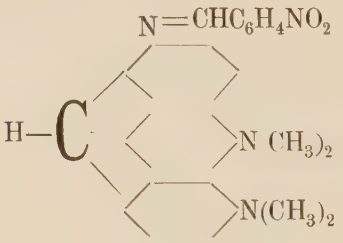
Die Analyse gab:

C = 80,3 %
H = 7,1 %
N = 9,5 %

0,1521 Subst. gaben 0,4481 CO_2 und 0,0970 H_2O
0,1863 „ „ 15,9 ccm N bei 22 ° und 730 mm

3. Mit o-Nitrobenzaldehyd.

Beide Substanzen wurden fein verrieben, gut gemischt, mit Alkohol befeuchtet und auf dem Wasserbad erwärmt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol wurden schöne gelbe Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 154 °. Der Körper war in kaltem Benzol und in warmem Aether leicht löslich, in Alkohol bedeutend schwerer; in konzentrierter Schwefelsäure löste er sich beim Kochen; die gelbe Lösung färbte sich beim Verdünnen mit wenig Wasser orange. Die Oxydation mit Chloranil ergab eine maigrüne Farbennuance.



$C_{30}H_{30}N_4O_2$ (478,388)

C berechnet 75,3 %
H „ 6,3 %
N „ 11,7 %

Es wurden gefunden:

C = 75,4 %
H = 6,3 %
N = 11,7 %

0,1624 Subst. gaben 0,4490 CO_2 und 0,0915 H_2O
0,1262 „ „ 12,9 ccm N bei 19 ° und 746 mm

4. Mit m-Nitrobenzaldehyd.

Die Kristalle erschienen erst, nachdem das Reaktionsprodukt 8 Tage lang gestanden hatte. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und ergab gelbe sehr voluminöse Nadeln, leicht löslich in kaltem Benzol, in Alkohol und Aether erst nach längerem Kochen. In konzentrierter Schwefelsäure löste der Körper sich mit gelber Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser sofort in rote Farbennuance überging. Mit Chloranil wurde ein maigrüner Farbstoff erhalten. F = 137 °.

Die Analyse ergab:

C = 75,2 %
H = 6,4 %
N = 11,9 %

0,1607 Subst. gaben 0,4432 CO_2 und 0,0914 H_2O
0,1509 „ „ 15,6 ccm N bei 16 ° und 738 mm

5. Mit p-Nitrobenzaldehyd.

Die Kondensation wurde genau so wie die beiden vorhergehenden ausgeführt. Aus Alkohol und Benzol umkristallisiert wurden derbe schön rot gefärbte Prismen erhalten. F = 154 °. Benzol löste den Körper leicht auf, Alkohol und Aether erst nach längerem Kochen. Mit konzentrierter Schwefelsäure ergab sich eine gelbe Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser rot färbte. Die Farbennuance mit Chloranil war gelbgrün.

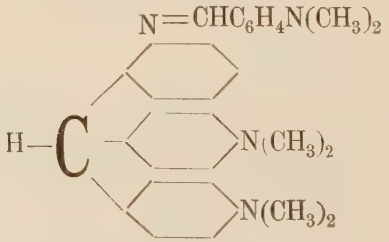
Die Analyse zeigte:

C = 75,2 %
H = 6,5 %
N = 11,8 %

0,1411 Subst. gaben 0,3892 CO_2 und 0,0821 H_2O
0,1418 „ „ 14,5 ccm N bei 17 ° und 745 mm

6. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Je 2 g o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan und p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden unter Zusatz von ausgeglühtem Natriumsulfat und Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung gekocht. Die alkoholische Lösung wurde abfiltriert und eingedampft, das ölige Reaktionsprodukt in Aether gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt. Es bildeten sich feine gelbe Prismen; weitere Mengen wurden direkt durch Impfen der alkoholischen Lösung erhalten. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkristallisierten Substanz war 142 °; der Körper war leicht löslich in Benzol, in Alkohol und Aether erst durch Erwärmen. Die intensiv gelb gefärbte Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wurde auf Wasserzusatz rot. Mit Chloranil wurde eine blaue Farbennuance erhalten.



$C_{32}H_{36}N_4$ (476,434)

C berechnet 80,6 %
H „ 7,6 %
N „ 11,8 %

Die Analyse gab:

C = 80,5 %
H = 7,7 %
N = 11,9 %

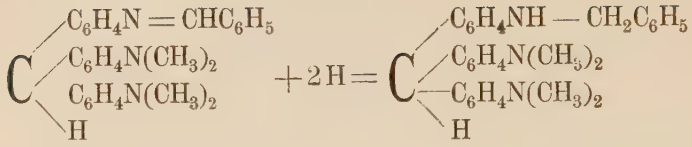
0,1988 Subst. gaben 0,5866 CO_2 und 0,1372 H_2O
0,1768 „ „ 18,6 ccm N bei 21 ° und 738 mm

Da die prozentuale Zusammensetzung der Kondensation fast dieselbe ist, wie die der Ausgangsprodukte, und da der Schmelzpunkt nur 12 ° höher liegt, wie der des o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan, wurde der Körper durch verdünnte Schwefelsäure gespalten und der Aldehyd aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abdestilliert. Er gab mit alkalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

Weitere Kondensationen mit Vanillin und Trichloraldehyd ergaben keine kristallisierten Körper.

Reduktion der Benzilidenverbindung zur Benzylverbindung.

2 g der Kondensation des o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan mit Benzaldehyd wurden in kochendem absoluten Alkohol gelöst; zur siedenden Lösung wurden 50 g 2 % Natriumamalgam in kleinen Portionen zugesetzt. Es wurde unter Rückflusskühlung so lange erwärmt, bis eine Probe mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gekocht keinen Geruch nach Bittermandelöl erkennen liess. Das Reaktionsprodukt wurde aus heissem Alkohol umkristallisiert. Weisse ca. 5 mm lange Nadeln vom Schmelzpunkt 119 °; in Benzol waren sie sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol und Aether. Mit konzentrierter Schwefelsäure gaben sie eine gelbgefärbte Lösung, die auf Zusatz einiger Tropfen Wasser rot wurde, sich beim weiteren Verdünnen wieder gelb färbte.



$C_{30}H_{33}N_3$ (435,371)

C	berechnet	82,7 %
H	„	7,6 %
N	„	9,7 %

Die Analyse der gut getrockneten Substanz ergab:

C = 82,5 %
H = 7,9 %
N = 9,8 %

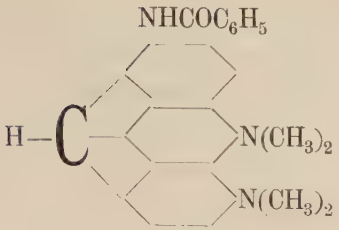
0,1554 Subst. gaben 0,4700 CO_2 und 0,1099 H_2O
0,1610 „ „ 13,7 ccm N bei 16 ° und 742 mm

Es wurde vergeblich versucht, Salze dieser Base darzustellen.

Die Oxydation mit Chloranil oder Bleisuperoxyd ergab einen schönen blauen Farbstoff.

Behandlung des o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan mit Benzoylchlorid.

2 g o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Die ganze Masse wurde in Wasser hineingegossen und das ausgeschiedene Oel so lange mit Alkohol behandelt, bis es kristallinisch wurde. Es wurde aus Benzol + Ligroin umkristallisiert. Die erhaltenen länglichen weissen Prismen hatten einen Schmelzpunkt von 204 °; in Benzol und Alkohol waren sie beim Erwärmen löslich. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung wurde ein schöner maigrüner Farbstoff erhalten.



$C_{30}H_{31}N_3O$ (449,356)

C	berechnet	80,1 %
H	„	7,0 %
N	„	9,4 %

Die Analyse der getrockneten Substanz zeigte:

C = 80,1 %
H = 7,1 %
N = 9,5 %

0,1603 Subst. gaben 0,4705 CO_2 und 0,1018 H_2O
0,1626 „ „ 13,4 ccm N bei 19 ° und 746 mm

m-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan.

Nachdem vorstehende Kondensationen mit o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan ausgeführt waren, lag es nahe, auch einige Versuche mit der m- und p-Verbindung zu unternehmen.

Die Kondensation aus m-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin wurde genau so wie bei der Orthoverbindung ausgeführt. Es ergaben sich schöne gelbe Kristalle. F = 151 °.

Ebenso wurden durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure weisse Kristalle von m-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan erhalten. F = 133 °.

Auch die Reduktion mit alkoholischem Aetzkali wurde ebenso ausgeführt wie die oben beschriebene des o-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan. Es löste sich bei der Trennung mit Aether ein bedeutend grösserer Teil im Aether

auf, wohl fast die Hälfte. Der aufgelöste Teil war aber nicht kristallinisch zu erhalten. Der nicht gelöste Teil wurde aus Chloroform + Aether umkristallisiert und ergab in diesem Fall auch die Azoxycarbinolverbindung. Gelbe Kristalle. F = 192 °.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

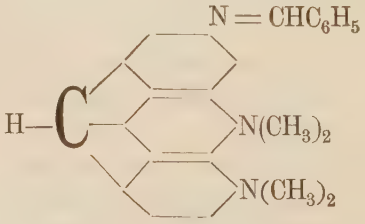
C = 75,4 %
H = 7,2 %
N = 11,7 %

0,1442 Subst. gaben 0,3986 CO_2 und 0,0922 H_2O
0,1588 „ „ 16,6 ccm N bei 24 ° und 740 mm

Mit dem m-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan wurden auch einige Kondensationen ausgeführt und zwar:

1. Mit Benzaldehyd.

Je 2 g m-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan und Benzaldehyd wurden im Kölbchen unter Alkoholzusatz ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Zum Umkristallisieren des erhaltenen Reaktionsproduktes diente Benzol + Alkohol. Die erhaltenen Kristalle waren weiss und blättchenartig. F = 132 °. In kaltem Benzol waren sie leicht löslich, in Alkohol und Aether erst beim Kochen; mit konzentrierter Schwefelsäure wurde eine schwach gelb gefärbte Lösung erhalten, die sich beim Verdünnen mit wenig Wasser stärker gelb färbte. Die Oxydation mit Chloranil zeigte eine grüne Farbennuance.



$C_{30}H_{31}N_3$ (433,356)

C berechnet 83,1 %
H „ 7,2 %
N „ 9,7 %

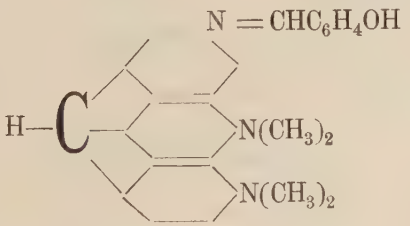
Die Analyse der getrockneten Substanz zeigte:

C = 83,0 %
H = 7,4 %
N = 9,8 %

0,1938 Subst. gaben 0,5898 CO_2 und 0,1276 H_2O
0,1632 „ „ 13,9 ccm N bei 20° und 749 mm

2. Mit Salicylaldehyd.

Die Kondensation wurde ebenso ausgeführt wie die Benzal-Kondensation und ergab feine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 149°. In Benzol waren sie leicht löslich, in Alkohol schwer und in Aether nur spurenweise. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war gelb und färbte sich beim Verdünnen mit wenig Wasser dunkler. Die Oxydation mit Chloranil zeigte einen dunkelgrünen Farbenton.



$C_{30}H_{31}N_3O$ (449,356)

C berechnet 80,1 %
H „ 7,0 %
N „ 9,4 %

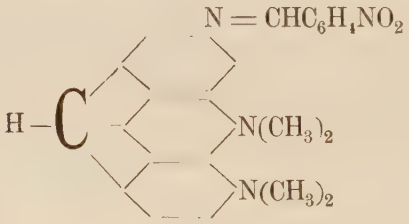
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C = 79,8 %
H = 7,1 %
N = 9,4 %

0,2048 Subst. gaben 0,5993 CO_2 und 0,1292 H_2O
0,1542 „ „ 12,6 ccm N bei 15 ° und 736 mm

3. Mit o-Nitrobenzaldehyd.

Auch diese Kondensation wurde genau wie die beiden vorhergehenden ausgeführt. Es wurden sehr voluminöse gelbe Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 192 °; in kaltem Benzol waren sie löslich, in Alkohol und Aether erst nach längerem Kochen. Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde eine gelbe Lösung erhalten, die sich bei geringem Wasserzusatz braun färbte. Die Farbennuance mit Chloranil war hellgrün.



$C_{30}H_{30}N_4O_2$ (478,388)

C berechnet 75,3 %
H „ 6,3 %
N „ 11,7 %

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

C = 75,3 %
H = 6,6 %
N = 11,7 %

0,1555 Subst. gaben 0,4293 CO_2 und 0,0924 H_2O
0,1453 „ „ 15 ccm N bei 15 ° und 729 mm

Weitere Kondensationen wurden nicht ausgeführt, doch wurde die Reduktion der Benzal-Kondensation zur Benzyl-Verbindung vermittelst Natriumamalgams unternommen. Dieselbe war aber nicht kristallinisch zu erhalten, sondern blieb ölig; sie gab bei der Oxydation mit Chloranil einen blauen Farbstoff mit grünlicher Nüance. Salze konnten nicht dargestellt werden.

p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylmethan.

Bei der Kondensation aus p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin wurde genau so verfahren, wie bei der o- und m-Verbindung. Die erhaltenen Kristalle waren auch gelb gefärbt und hatten einen Schmelzpunkt von 180 °.

Die Reduktion durch Zinkstaub in salzsaurer Lösung ergab weisse Kristalle des p-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan. F = 154 °.

Ebenso wurde die Reduktion mit alkoholischem Aetzkali ausgeführt. Der grössere Teil des Reaktionsproduktes war in Aether löslich aber nicht kristallinisch zu erhalten. Der kleinere Teil wurde aus Chloroform + Aether umkristallisiert. Es ergaben sich feine gelbe Nadeln, die sich bei 200 ° zersetzten.

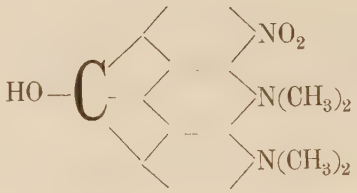
Die Analyse der getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

C = 71,7 %
H = 6,7 %
N = 10,9 %

0,1856 Subst. gaben 0,4879 CO_2 und 0,1109 H_2O
0,1759 „ „ 17,3 ccm N bei 26 ° und 735 mm

Es hatte sich zweifellos neben Spuren der Azoxyverbin-

dung das bekannte p-Nitrotetramethyldiaminotriphenylcarbinol gebildet.



$C_{23}H_{25}O_3N_3$ (391,31)

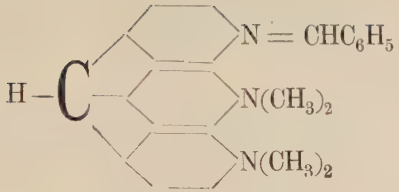
C	berechnet	70,5 %
H	„	6,4 %
N	„	10,8 %

Da die Substanz durch Umkristallisieren nicht reiner zu erhalten war, wurde folgender für den Körper charakteristische Versuch unternommen, der die Annahme bestätigte. Eine kleine Menge wurde mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung reduziert; es bildete sich zuerst ein violetter Farbstoff, dann wurde die Lösung farblos; bei vorsichtiger Oxydation trat dann die violette Farbe wieder auf.

Mit dem p-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethan wurden verschiedene Kondensationen ausgeführt und zwar in genau derselben Weise wie mit dem Orthokörper:

1. Mit Benzaldehyd.

Die aus Alkohol und Benzol erhaltenen weissen länglichen Prismen hatten einen Schmelzpunkt von 183°; sie waren in Benzol schwerer löslich wie die gleiche o- und m-Verbindung, in Alkohol und Aether selbst bei längerem Kochen nur spurenweise. Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde eine dunkelgelbe Lösung erhalten, die beim Verdünnen mit Wasser rosa wurde. Mit Chloranil ergab sich eine blauviolette Farbennuance.



$C_{30}H_{31}N_3$ (433,356)

C	berechnet	83,1 %
H	„	7,2 %
N	„	9,7 %

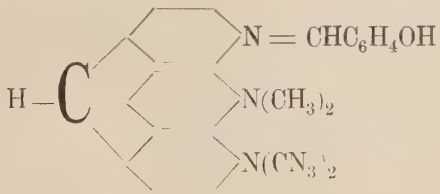
Die Analyse der getrockneten Substanz war:

C = 82,9 %
H = 7,4 %
N = 9,8 %

0,1876 Subst. gaben 0,5705 CO_2 und 0,1240 H_2O
0,1709 „ „ 14,6 ccm N bei 15 ° und 736 mm

2. Mit Salicylaldehyd.

Die mehrmals umkristallisierten gelben derben Warzen hatten einen Schmelzpunkt von 133 °; sie waren in kochendem Benzol löslich, in Alkohol und Aether bedeutend schwerer. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war gelb und nach dem Verdünnen mit Wasser rosa. Die Oxydation mit Chloranil zeigte dunkelblaue Farbennuance, die nach einigen Tagen in violett überging.



$C_{30}H_{31}N_3O$ (449,356)

C berechnet 80,1 %
H „ 7,0 %
N „ 9,4 %

Die Analyse der getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

C = 79,9 %
H = 7,2 %
N = 9,4 %

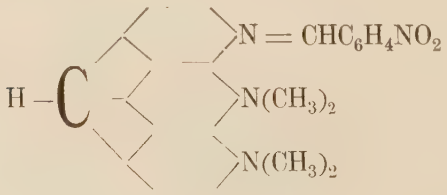
0,1863 Subst. gaben 0,5460 CO_2 und 0,1194 H_2O
0,1723 „ „ 14 ccm N bei 17 ° und 745 mm

3. Mit o-Nitrobenzaldehyd.

Diese Kondensation wurde ebenso wie die beiden vorhergehenden dargestellt. Es ergaben sich rote derbe Prismen vom Schmelzpunkt 148 °; in Benzol waren sie nach einigem Kochen löslich, in einer grösseren Menge Alkohol und Aether ebenfalls. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war blassgelb, wurde auf Zusatz von Wasser rot. Mit Chloranil ergab sich eine blaugrüne Farbennuance, die nach 1—2 Tagen in violett überging.

Interessant ist der Unterschied in der Färbung der Kondensationen mit den drei verschiedenen Aminobasen, während alle drei Benzal-Kondensationen weiss und alle drei Salicyl-Kondensationen gelb sind:

Die Kondensation mit der o-Aminobase war gelb.
Die Kondensation mit der m-Aminobase war orange.
Die Kondensation mit der p-Aminobase war rot.



$C_{30}H_{30}N_4O_2$ (478,388)

C berechnet 75,3 %
H „ 6,3 %
N „ 11,7 %

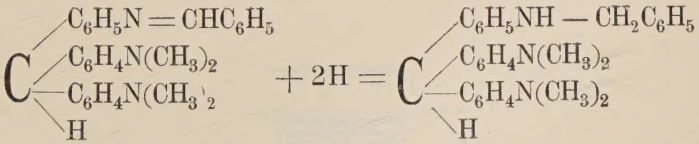
Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

C = 75,0 %
H = 6,6 %
N = 11,8 %

0,1752 Subst. gaben 0,4815 CO_2 und 0,1032 H_2O
0,1598 „ „ 16,4 ccm N bei 17 ° und 743 mm

Reduktion der Benzal-Verbindung zur Benzyl-Verbindung.

Ferner wurde die Benzal-Kondensation zur Benzyl-Verbindung reduziert. Es wurde ebenso verfahren wie bei der o-Verbindung, nur wurde das Reaktionsprodukt zur Trockne eingedampft, in Aether aufgelöst und mit Petroläther versetzt; es bildeten sich weisse warzenförmige Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. F = 130 °. Der Körper war in Benzol leicht löslich, in Alkohol und Aether bedeutend schwerer. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure veränderte sich beim Wasserzusatz nicht. Die Oxydation mit Chloranil ergab rotviolette Farbennuance.



$C_{30}H_{33}N_3$ (435,371)

C berechnet 82,7 %
H „ 7,6 %
N „ 9,7 %

Die Analyse des gut getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

C = 82,5 %
H = 7,7 %
N = 9,7 %

0,1876 Subst. gaben 0,5675 CO_2 und 0,1285 H_2O
0,1710 „ „ 15 ccm N bei 24° und 733 mm

Vorliegende Arbeit wurde am hiesigen Kgl. chemischen Universitäts-Institut auf Anregung und unter der äusserst liebenswürdigen Leitung des Herrn Professor Dr. O. Fischer angefertigt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit hatte zuteil werden lassen, und für das Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte, meinen allerherzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Peter Carl Jacobsen, wurde am 18. September 1873 zu Schaalby geboren, als Sohn des Hofbesitzers Jürgen Jacobsen und seiner Ehefrau Margarethe Dorothea geb. Otzen. Ich bin lutherischer Religion und preussischer Staatsangehörigkeit. Nachdem ich sechs Jahre lang das Realgymnasium zu Flensburg besucht hatte, verliess ich dasselbe Ostern 1891 mit der Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst. Ich erlernte den Apothekerberuf, studierte S. S. 1897 bis S. S. 1898 in München Pharmazie und erhielt am 28. Oktober 1898 die Approbation als Apotheker. Hierauf war ich sieben Jahre lang im praktischen Beruf tätig, wurde am 30. Oktober 1905 zu Erlangen als Student der Chemie immatrikuliert, bestand am 23. Juli 1906 das chemische Verbandsexamen und bereitete mich nebenher auf das Abiturientenexamen vor, das ich am 8. April 1908 an der Oberrealschule zu Hanau bestand.